

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平 9 - 1 0 6 9 2 5

(43)公開日 平成9年(1997)4月22日

(51)Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 G	4/12	3 6 4	H 0 1 G	4/12 3 6 4
	4/30	3 0 1		4/30 3 0 1 E
		3 1 1		3 1 1 F

審査請求 未請求 請求項の数 1

O L

(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平 7 - 2 6 5 0 9 1

(22)出願日 平成7年(1995)10月13日

(71)出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72)発明者 原田 宏一郎

埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬2270番地 三

菱マテリアル株式会社電子技術研究所内

(72)発明者 若林 敬一

埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬2270番地 三

菱マテリアル株式会社電子技術研究所内

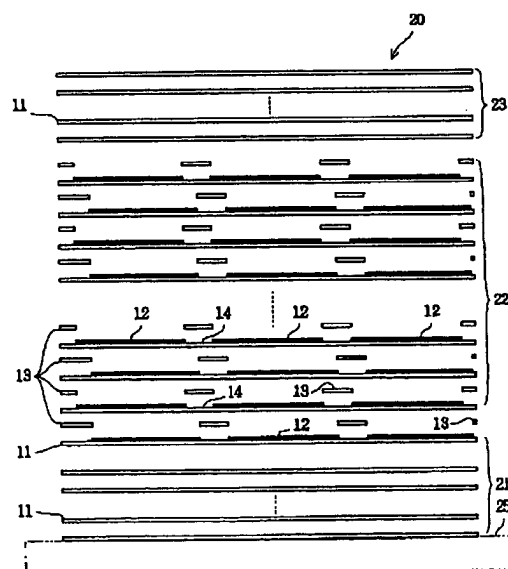
(74)代理人 弁理士 須田 正義

(54)【発明の名称】 積層セラミックコンデンサの製造方法

(57)【要約】

【課題】 積層後において内部電極層を形成している部分の厚さが内部電極層を形成していない部分の厚さと同程度になり、積層内部にクラックを生じず、耐湿性に優れ、サーマルショックレベルでの劣化を生じない。

【解決手段】 誘電体スラリーで形成された誘電体層 1 1 上に導電性ペーストを間隔をあけて印刷して複数の内部電極層 1 2 を形成し、前記電極層 1 2 の間及び端部に誘電体ペーストを印刷して電極層 1 2 の厚みと同程度の厚みを有する厚み調整用誘電体層 1 3 を形成する。層 1 2, 1 3 の上に上記スラリーによる重ね用誘電体層 1 4 を形成する。上記スラリーを誘電体粉末と有機バインダと低沸点の第 1 溶剤とを混合することにより調製し、上記スラリーに第 1 溶剤の沸点より高沸点の第 2 溶剤を加えて混合した後、所定の温度で加熱して誘電体スラリーに含まれる第 1 溶剤を第 2 溶剤に置換することにより上記ペーストを調製する。



- 11 誘電体層
- 12 内部電極層
- 13 厚み調整用誘電体層
- 14 重ね用誘電体層
- 20 積層グリーン体

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 誘電体スラリーにより形成された誘電体層(11)上又はベースフィルム上に導電性ペーストを間隔をあけて印刷乾燥して複数の内部電極層(12)を形成する工程と、

前記内部電極層(12)を形成した誘電体層(11)上又は前記ベースフィルム上の前記内部電極層(12)の間及び前記内部電極層(12)の端部に誘電体ペーストを印刷乾燥して前記内部電極層(12)の厚みと同程度の厚みを有する厚み調整用誘電体層(13)を形成する工程と、

前記厚み調整用誘電体層(13)及び内部電極層(12)の上に前記誘電体スラリーによる重ね用誘電体層(14)を形成する工程とを含む積層セラミックコンデンサの製造方法において、

前記誘電体スラリーを誘電体磁器粉末と有機バインダと低沸点の第1有機溶剤とを混合することにより調製し、前記誘電体スラリーに前記第1有機溶剤の沸点より高沸点の第2有機溶剤を加えて混合した後、前記第2有機溶剤の沸点より低い温度で前記誘電体スラリーを加熱して前記誘電体スラリーに含まれる第1有機溶剤を第2有機溶剤に置換することにより前記誘電体ペーストを調製することを特徴とする積層セラミックコンデンサの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は乾式積層法又は湿式積層法に適用し得る積層セラミックコンデンサの製造方法に関する。更に詳しくは積層グリーン体形成時の積層セラミックコンデンサの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、ラジオ、マイクロカセットレコーダ、電子チューナ、ビデオカメラ等の超小型化、薄型軽量電子機器の発展に伴い、回路素子として使用されるコンデンサの小型、大容量化が強く要求されるようになってきた。これらの要求を満足する部品として積層セラミックコンデンサが知られている。この積層セラミックコンデンサを湿式積層法で製造するには、最初に、例えば誘電体磁器粉末、有機バインダ、可塑剤及び有機溶剤を混合して誘電体スラリーを調製し、この誘電体スラリーをカーテンコート法により台板上にセラミック誘電体層を厚さ数10 $\mu$ mに積層し乾燥した後、この誘電体層の上面に間隔をあけて導電性ペーストをスクリーン印刷し乾燥することにより複数の内部電極層を形成する。これを交互に繰返して複数回積層した後、圧着することにより積層グリーン体を作り、このグリーン体を内部電極層の単位でチップ状に切断する。続いてチップ体を脱バインダ処理した後、焼成してベアチップとし、最後にベアチップの端面に外部電極を形成する。この積層セラミックコンデンサを乾式積層法で製造するには、上記誘電体スラリーをドクタブレード法等によりベースフィルム上

に成膜乾燥してセラミックグリーンシートを作り、このグリーンシートからなる誘電体層の上面に湿式積層法と同様にして複数の内部電極層を形成する。次に内部電極層が形成されたグリーンシートをベースフィルムを剥離しながら複数枚積層した後、湿式積層法と同様に積層グリーン体の切断、チップ体の脱バインダ処理、焼成を行い、外部電極を形成する。

【0003】一方、コンデンサの小型、大容量化の要求は最近更に強く、この要求を満たすためには積層数の増大や誘電体層の薄層化が必要不可欠である。しかし、上記の湿式積層法又は乾式積層法により大容量の積層セラミックコンデンサを製造した場合に、積層数が増大すると、図4に示すように積層後において内部電極層の厚さの関係から内部電極層1を形成している部分2の厚さaが内部電極層1を形成していない部分3の厚さbより大きくなる。この現象は積層数が更に増大すると顕著になり、湿式積層法の場合には電極形成時に導電性ペーストが垂れて内部電極層がにじむなどの問題を生じる。この内部電極層にじみは誘電体層で絶縁されない電極同士の短絡の原因となりコンデンサの信頼性を大きく低下させる。またこの状態で加熱圧着により多層に積層しようとすると、内部電極層の形成部分2の厚さaと形成していない部分3の厚さbの差により内部電極層の形成されていない部分3が圧力不足になる。このためその境界には歪みが生じ、層間の密着性が劣り、焼成時に内部電極層と誘電体層間で内部ストレスにより剥離現象(デラミネーション)や微小クラック等の欠陥が発生する場合がある。これらの欠陥は、コンデンサを予熱なしではんだ槽に浸漬する程度のサーマルショックを与えたときにコンデンサを劣化させ、また耐湿寿命を短くしてコンデンサとしての信頼性を低下させる問題点があった。

【0004】この点を解決するため、コンデンサ部を形成する際に、内部電極層の上に重ねるセラミック誘電体シートを内部電極層の部分だけ打抜くか、或いはその部分だけ薄くする方法が提案されている(特開昭53-42353)。また図3に示すようにベースフィルム5上に導電性ペーストを間隔をあけて印刷乾燥して複数の内部電極層6を形成し、このベースフィルム5上の内部電極層6の間及び内部電極層6の端部に誘電体ペーストを印刷乾燥して内部電極層の厚みと同程度の厚みを有する厚み調整用誘電体層7を形成した後、厚み調整用誘電体層7及び内部電極層6の上に誘電体スラリーによる重ね用誘電体層8を形成する積層セラミックコンデンサ用グリーンシートの製造方法が提案されている(特開平3-74820)。上記製造方法の場合に、導電性ペーストの印刷パターンと誘電体ペーストの印刷パターンは写真フィルムのネガティブとポジティブの関係になる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】図3に示される方法では、上記誘電体ペースト及び誘電体スラリーを調製する

場合に、厚み調整用誘電体層と重ね用誘電体層の焼結性を同一にするために、有機溶剤以外の誘電体磁器粉末、有機バインダ等は同一の原材料が使用される。しかし厚み調整用誘電体層を形成するための誘電体ペーストの使用量は、重ね用誘電体層を形成するための誘電体スラリーの使用量に比べて極めて少ない。このために誘電体ペースト及び誘電体スラリーの調製時に、誘電体磁器粉末、有機バインダ及び有機溶剤を混練しながら微粉砕する工程を別々にする必要が生じる。製造工程を別にした場合、誘電体磁器粉末の分散性や粉末の平均粒径、形状、比表面積等が誘電体ペーストと誘電体スラリーとでは微妙に相違する。このため厚み調整用誘電体層と重ね用誘電体層の焼結性が完全に一致しなくなり、積層グリーン体を焼成した後、これらの界面に微小なクラックやデラミネーション等が発生しやすい。この結果、高温多湿環境で積層コンデンサを使用したときにクラックを通して水蒸気が侵入し、コンデンサの耐湿性が低下したり、コンデンサの耐熱衝撃性が低下するなどの問題が新たに起きる。本発明の目的は、積層後において電極層を形成している部分の厚さが電極層を形成していない部分の厚さと同程度になり、積層内部にクラックを生じず、耐湿性に優れ、サーマルショックレベルでの劣化を生じない積層セラミックコンデンサの製造方法を提供することにある。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】図1及び図2に示すように、本願請求項1に係る発明は、誘電体スラリーにより形成された誘電体層11上又はベースフィルム上に導電性ペーストを間隔をあけて印刷乾燥して複数の内部電極層12を形成する工程と、これらの内部電極層12を形成した誘電体層11上又はベースフィルム上の内部電極層12の間及び内部電極層12の端部に誘電体ペーストを印刷乾燥して内部電極層12の厚みと同程度の厚みを有する厚み調整用誘電体層13を形成する工程と、この厚み調整用誘電体層13及び内部電極層12の上に上記誘電体スラリーによる重ね用誘電体層14を形成する工程とを含む積層セラミックコンデンサの製造方法の改良である。その特徴ある構成は、上記誘電体スラリーを誘電体磁器粉末と有機バインダと低沸点の第1有機溶剤とを混合することにより調製し、この誘電体スラリーに第1有機溶剤の沸点より高沸点の第2有機溶剤を加えて混合した後、第2有機溶剤の沸点より低い温度で誘電体スラリーを加熱して誘電体スラリーに含まれる第1有機溶剤を第2有機溶剤に置換することにより上記誘電体ペーストを調製することにある。

【0007】積層グリーン体20内部の誘電体層11、14上の内部電極層12の間及び内部電極層12の端部に厚み調整用誘電体層13を設けることにより、内部電極層12が形成される部分の厚さと内部電極層12が形成されない部分の厚さとの差がなくなる。これにより積

層グリーン体20の誘電体層と内部電極層との境界部におけるストレスを緩和することができる。また誘電体スラリーに高沸点の有機溶剤を加えて混合した後、誘電体スラリーに含まれる低沸点の有機溶剤を高沸点の有機溶剤に置換して誘電体ペーストを調製することにより、誘電体ペースト中に含まれる誘電体磁器粉末の性状は誘電体スラリー中に含まれる誘電体磁器粉末の性状と同じになり、誘電体層11、14と厚み調整用誘電体層13の各焼結特性が同一になる。その結果、誘電体層11、14と厚み調整用誘電体層13の界面にクラック等の欠陥を生じず、積層セラミックコンデンサとして耐湿性に優れ、サーマルショックレベルでの劣化を生じない。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】本発明を湿式積層法で行う場合には、まず誘電体磁器粉末、有機バインダ、可塑剤及び低沸点の有機溶剤を混合して誘電体スラリーを調製し、この誘電体スラリーをカーテンコート法により台板上にセラミック誘電体層を厚さ数10 $\mu$ mに積層し乾燥した後、この誘電体層の上面に間隔をあけて導電性ペーストをスクリーン印刷し乾燥することにより複数の内部電極層を形成する。次いで上記誘電体スラリーから作られ、上記低沸点の有機溶剤より高い沸点の有機溶剤を含み、粘性が高い以外は上記誘電体スラリーと同一の誘電体ペーストを内部電極層の間及び内部電極層の端部に印刷乾燥して内部電極層と同じ厚さの厚み調整用誘電体層を形成する。次にこの厚み調整用誘電体層及び内部電極層の上に上記誘電体スラリーを塗布して重ね用誘電体層を形成する。この重ね用誘電体層の上に更に内部電極層、厚み調整用誘電体層及び重ね用誘電体層をこの順に形成し、この工程を複数回繰返して積層体を作った後、これを圧着することにより積層グリーン体を作る。更に続いてこのグリーン体を内部電極層の単位でチップ状に切断する。続いてチップ体を脱バインダ処理した後、焼成してベアチップとし、最後にベアチップの端面に外部電極を形成する。

【0009】また本発明を乾式積層法で行う場合には、導電性ペーストをベースフィルム上にスクリーン印刷し乾燥することにより複数の内部電極層を形成し、次いでこれらの内部電極層の間及び内部電極層の端部に、上記誘電体スラリーから作られ、高沸点の有機溶剤を含む誘電体ペーストを印刷乾燥して内部電極層と同じ厚さの厚み調整用誘電体層を形成する。一方低沸点の有機溶剤を含み、粘性が低い以外は上記誘電体ペーストと同じ誘電体スラリーをベースフィルム上にドクタブレード法等により成膜乾燥してセラミックグリーンシートを作る。このグリーンシートは重ね用誘電体層、後述する下カバー誘電体部及び上カバー誘電体部を形成するためのシートである。ベースフィルムを剥離しながら上記グリーンシートを積層して下カバー誘電体部を形成し、その上に内部電極層と厚み調整用誘電体層が成膜乾燥されたシート

を同様にベースフィルムを剥離しながら下カバー誘電体部に積層し、その上に厚み調整用誘電体層を積層する。この工程を複数回繰返し積層して積層体を作る。以下、湿式積層法と同様にして積層体を圧着することにより積層グリーン体を作り、これを切断した後、チップ体の脱バインダ処理、焼成を行い、外部電極を形成する。

【0010】湿式積層法も乾式積層法も、内部電極層を形成するための導電性ペーストの印刷パターンと、厚み調整用誘電体層を形成するための誘電体ペーストの印刷パターンは、写真フィルムのネガティブとポジティブの関係になる。本発明に用いられる有機溶剤としては、(a)メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトン等のケトン類、(b)トルエン、キシレン、ノルマルヘキサン等の炭化水素類、(c)メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、アミルアルコール等のアルコール類、(d)酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、(e)エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ブチルカルピトール、テルピネオール等のエーテルアルコール類、塩化メチレン、1・1・1-トリクロロエタン等の塩化炭化水素類及びこれらの混合物が挙げられる。本発明の低沸点及び高沸点の有機溶剤は上記有機溶剤中から沸点差に応じてそれぞれ選定される。誘電体スラリーの第1有機溶剤を第2有機溶剤に置換するためには、第2有機溶剤の沸点より低い温度で誘電体スラリーを加熱して第1有機溶剤を蒸発させる。この加熱温度は第1有機溶剤の沸点より高くなくてもよく、第2有機溶剤の沸点との差が小さいときには、第1有機溶剤の沸点より低くてもよい。加熱温度の高いときには加熱時間を短くし、低いときには長くする。

#### 【0011】

【実施例】次に本発明の実施例を比較例とともに説明する。本発明はこの実施例に限定されるものではない。  
 <実施例>リラクサ系の誘電体磁器粉末とエチルセルローズ樹脂と沸点が約140℃のキシレンとアミルアルコールの混合溶剤をボールミルとビーズミルを用いて混練し、誘電体スラリーを調製した。一方、この誘電体スラリーから誘電体ペーストを調製した。即ちこの誘電体スラリーに沸点が約220℃のテルピネオールを添加した後、60～100℃で24時間加熱して低沸点の有機溶剤である混合溶剤を蒸発させた。所定の粘性を得るためにテルピネオールの含有量を調整した後、3本ロールで混ぜて誘電体ペーストを得た。このテルピネオール量の調整はその後のテルピネオール自体の僅かな蒸発をも考慮して行われた。上記誘電体スラリーは図1に示す下カバー誘電体部21の誘電体層11、コンデンサ部22の重ね用誘電体層14、上カバー誘電体部23の誘電体層11をそれぞれ形成するために用いられ、また上記誘電体ペーストは厚み調整用誘電体層13を形成するために用いられる。更に内部電極層12を形成するための導電性ペーストは市販のAg/Pd=70/30のものを

いた。

【0012】湿式積層法により、上記誘電体スラリー、導電性ペースト及び誘電体ペーストを塗布又は印刷した。即ち、先ず台板25上に誘電体スラリーを重ね塗りすることにより下カバー誘電体部21を形成し、この下カバー誘電体部21の最上の誘電体層11上に導電性ペーストをネガティブのパターンでスクリーン印刷して複数の内部電極層12を形成した。次いで上記ネガティブのパターンに対応するポジティブのパターンで内部電極層12の間及び内部電極層12の端部に誘電体ペーストをスクリーン印刷して厚み調整用誘電体層13を形成し、この厚み調整用誘電体層13の上に誘電体スラリーを塗って重ね用誘電体層14を形成した。この内部電極層12の形成、厚み調整用誘電体層13の形成及び重ね用誘電体層14の形成を繰返して、コンデンサ部22を形成した。更にコンデンサ部22の最上層に誘電体スラリーを重ね塗りすることにより上カバー誘電体部23を形成した。

【0013】上記下カバー誘電体部21、コンデンサ部22及び上カバー誘電体部23を図示しない上プレスと下プレスにより圧着して積層グリーン体20を作製した。続いて積層グリーン体20を所定の大きさのチップ状に切断した後、このチップ体を600℃で2時間加熱して脱バインダ処理し、更に1000～1100℃で2～3時間焼成した。このベアチップをバレル研磨してその両端面に内部電極層を露出させた後、外部電極を形成してチップ型積層セラミックコンデンサを作製した。この積層セラミックコンデンサはサイズが長さ4.5mm、幅3.2mm、高さ0.9mmであって、内部電極層の数は23層、内部電極層間の重ね用誘電体層の厚さは15μmであった。

【0014】<比較例>比較例の誘電体スラリーは実施例の誘電体スラリーと同一のものを使用した。また比較例の誘電体ペーストはこの誘電体スラリーから作らず、次のように別に調製した。即ち、誘電体磁器粉末及び有機バインダは実施例と同じものを同一の配合比となるように採取した。有機溶剤はテルピネオールを粘度調整用のイソプロパノールを用いた。上記の原材料をボールミルで混練し、粘度調整用のイソプロパノールを蒸発して溶剤量を調整した後、3本ロールで混ぜ誘電体ペーストを調製した。この誘電体ペーストを使用して実施例と同様にして、同一サイズのチップ型積層セラミックコンデンサを作製した。

【0015】<チップ型積層セラミックコンデンサの内部構造観察>実施例と比較例のコンデンサをそれぞれ50個ずつ用意し、これらをエポキシ系の樹脂に埋込んだ後、研磨して各断面を光学顕微鏡で観察したところ、コンデンサ部の断面において比較例のコンデンサでは5個微小なクラックが発生していたのに対して、実施例のコンデンサには全くクラックは発生していなかった。

【0016】＜サーマルショック試験＞実施例と比較例のコンデンサをそれぞれ100個ずつ用意し、これらをサーマルショック試験により評価した。即ちチップ型積層セラミックコンデンサを1個ずつピンセットでつかみ、これを予熱せずに350℃のSn63/Pb37の共晶はんだ槽に3秒間浸漬した後、引上げた。実施例及び比較例のコンデンサにクラックが発生しているか否かを光学顕微鏡で調べた。その結果、比較例のチップコンデンサでは3個クラックが発生していたのに対して、実施例のチップコンデンサには全くクラックが発生していなかった。また実施例のコンデンサは400℃のサーマル

ショック試験でもクラックは全く発生しなかった。【0017】＜耐湿負荷試験＞実施例と比較例のコンデンサをそれぞれ20個ずつ用意し、これらを耐湿負荷試験により評価した。即ちコンデンサに対して+85℃の温度で85%の相対湿度下、50Vの直流電圧を印加して1000時間後の劣化の有無を調べた。比較例のコンデンサでは2個不良が発生したのに対して、実施例のコンデンサには全く不良品は発生しなかった。

【0018】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、厚み調整用誘電体層を形成するための誘電体ペーストを重ね用誘電体層を形成するための誘電体スラリーから有機

溶剤を置換することにより調製するので、誘電体ペーストに含まれる誘電体磁器粉末の性状は誘電体スラリーに含まれる誘電体磁器粉末の性状と同じになり、重ね用誘電体層と厚み調整用誘電体層の各焼結特性が同一になる。その結果、重ね用誘電体層と厚み調整用誘電体層の界面にクラック等の欠陥を生じず、積層セラミックコンデンサにはクラックは発生せず、耐湿性に優れ、サーマルショックレベルでの劣化を生じない。これにより信頼性の高い積層セラミックコンデンサが得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の積層セラミックコンデンサのグリーン体を積層する状況を示す構成図。

【図2】その要部斜視図。

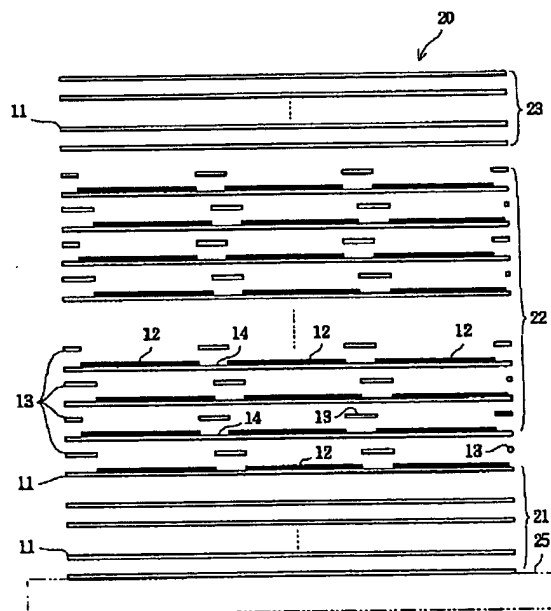
【図3】従来の乾式積層法により積層するためのグリーン体の製造を説明する断面図。

【図4】従来の積層グリーン体の断面図。

【符号の説明】

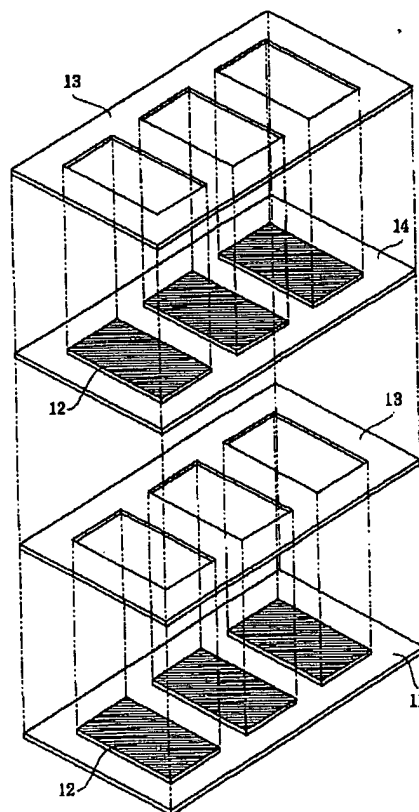
- 11 誘電体層
- 12 内部電極層
- 13 厚み調整用誘電体層
- 14 重ね用誘電体層
- 20 積層グリーン体

【図1】



- 11 誘電体層
- 12 内部電極層
- 13 厚み調整用誘電体層
- 14 重ね用誘電体層
- 20 積層グリーン体

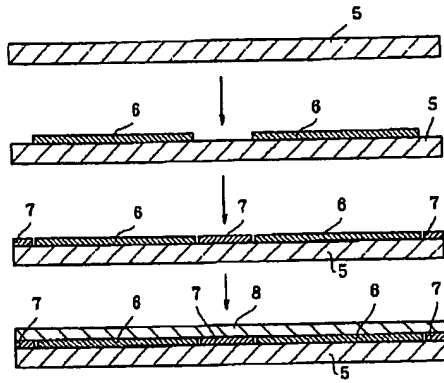
【図2】



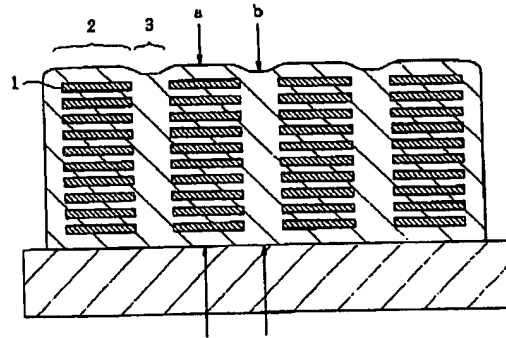
(6)

特開平9-106925

【図3】



【図4】



(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-204079

(43)公開日 平成6年(1994)7月22日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H01G 4/12	364			
	361			
1/01		9174-5E		

審査請求 未請求 請求項の数1(全4頁)

(21)出願番号 特願平4-347496

(22)出願日 平成4年(1992)12月28日

(71)出願人 000006633

京セラ株式会社  
京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

(72)発明者 小泉 成一

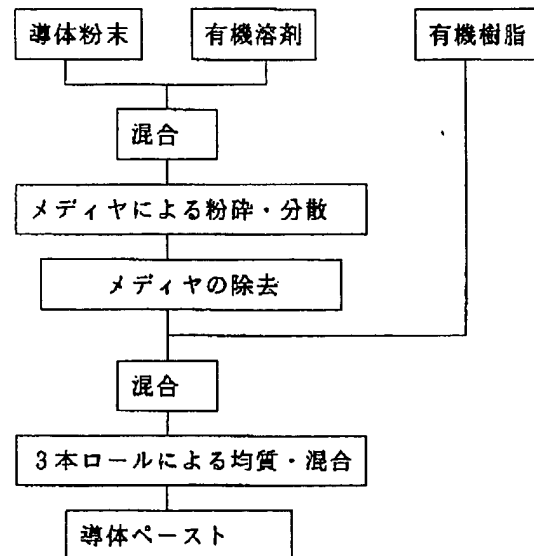
鹿児島県川内市高城町1810番地 京セラ株式会社鹿児島川内工場内

(54)【発明の名称】 積層セラミックコンデンサ内部電極用導体ペーストの製造方法

(57)【要約】

【目的】 誘電体層の厚みが薄い場合であっても、内部電極層どうしの短絡を有効に抑えることができる積層セラミックコンデンサ内部電極用導体ペーストを提供する。

【構成】 有機溶剤成分にパラジウム粉末を添加し、メディアでもって粉砕・分散した後、このパラジウム粉末が均一に分散された有機溶剤成分に、更に有機樹脂成分を均質混合した積層セラミックコンデンサ内部電極用導体ペーストの製造方法である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくともパラジウムを含む導電性粉末と有機樹脂と有機溶剤とを均質混合して成る積層セラミックコンデンサ内部電極用導体ペーストであって、前記有機溶剤に前記導電性粉末を添加し、メディアを用いて粉碎・分散した後、有機樹脂を添加し、均質混合する工程からなる積層セラミックコンデンサ内部電極用導体ペーストの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、積層セラミックコンデンサ内部電極用導体ペーストの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】積層セラミックコンデンサ内部電極用導体ペーストは、図2に示すように、導電性粉末であるパラジウム、もしくは銀-パラジウムと、有機樹脂成分と、有機溶剤成分とを均質混合して製造していた。具体的には、有機溶剤成分であるテルピネオールに、所定粒径のパラジウムなどの導電性粉末及び有機樹脂成分であるエチルセルロースを添加した後、3本ロールで約2時間かけて、均質混合していた。

【0003】この導体ペーストを用いた積層セラミックコンデンサは、誘電体グリーンシート上に前記導体ペーストを用いて内部電極パターン形状に応じて印刷・塗布し、電極パターンを形成したグリーンシートを複数枚積層し、熱圧着して、1つのチップコンデンサとなる大きさに切断成形した後、一体焼成し、さらに、端子電極を厚膜手法で形成することにより製造していた。

【0004】一方、最近の積層セラミックコンデンサの動向として、小型大容量化が進み、そのためには導体ペーストが焼成し成る内部電極層をより多く積層しなくてはならず、同時に内部電極層の厚みを薄くし、誘電体グリーンシートが焼成して成る誘電体層の厚みを薄くしなくてはならない。

【0005】その誘電体層の厚みとしては、5～10μm、内部電極層の厚みとしては、塗布状態で2～5μm程度であり、圧着焼成後で0.7～2μmに設定することが望ましく、このために、導電性粉末の平均粒径を0.1～1.0μm程度にすることが必要であった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】上述の製造工程からなる内部電極導体ペーストを用いて、積層セラミックコンデンサを形成すると、内部電極層が誘電体層を突き抜けて、対向する内部電極層どうしが短絡してしまうという問題が多発してしまう。

【0007】これは、例えば、平均粒径約0.2μmの導電性粉末を用いても、実際には、導電性粉末の粒子どうしが凝集現象を起こし、有機溶剤中に導電性粉末の粒径のばらつきをもって分散されていることに起因するも

のと考えられる。

【0008】本発明は上述の問題点に鑑みて案出されたものであり、その目的は、薄い誘電体シート上に印刷形成し、誘電体シートを複数枚積層し焼成しても、内部電極層どうしの短絡を有効に抑えることができる積層セラミックコンデンサ用内部導体ペーストの製造方法を提供することにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくともパラジウムを含む導電性粉末と、有機樹脂と、有機溶剤とを均質混合して成る積層セラミックコンデンサ内部電極用導体ペーストの製造方法において、前記有機溶剤に前記導電性粉末を添加し、メディアを用いて粉碎・分散した後、有機樹脂を均質混合する積層セラミックコンデンサ内部電極用導体ペーストの製造方法である。

## 【0010】

【作用】本発明によれば、まず第1段階として、有機溶剤中に、導電性粉末を混合して、直径2mm程度のジルコニアボールのメディアでもって、該導電性粉末を粉碎したため、有機溶剤中に凝集していた導電性粉末が完全に、粉碎された状態で、均一に分散されることになる。その後、メディアを除去し、第2段階として、導電性粉末が均一に分散されている有機溶剤中に、有機樹脂を添加し、さらに均質混合するため、導体ペースト中では、導電性粉末が略単一粒子として存在することになる。

【0011】このため、積層セラミックコンデンサを小型大容量とするため、薄い誘電体グリーンシートを用い、そのグリーンシート上に該導体ペーストを印刷塗布して、積層後、一体焼結しても、内部電極層どうしの短絡を抑えることができる。

## 【0012】

【実施例】以下、本発明の積層セラミックコンデンサ内部電極用導体ペーストの製造方法を詳説する。

【0013】本発明の積層セラミックコンデンサ内部電極用導体ペーストは、パラジウムを主体として導電性粉末と、有機ビヒクルとして、有機樹脂、有機溶剤とが全体として均質混合されている。

【0014】具体的には、図1に示すように、まず、導電性粉末と、有機樹脂、有機溶剤を夫々用意する。次に、有機溶剤に導電性粉末を添加する。次に、直径1～5mmの安定化ジルコニアボールのメディアを投入して湿式混合を行い、導電性粉末を粉碎して、同時に有機溶剤中に導電性粉末を均一に分散する。

【0015】次に、導電性粉末が均一に分散された有機溶剤を、メッシュフィルタに通して、メディアを除去する。

【0016】次に、導電性粉末が均一に分散された有機溶剤中に、有機樹脂を添加する。最後に、有機溶剤中に導電性粉末及び有機樹脂を3本ロールで均質混合する。

【0017】以上の工程により、積層セラミックコンデ



ンサ用内部電極導体ペーストを製造する。

【0018】即ち、図2に示す従来の製造方法では、有機溶剤中に、導電性粉末及び有機樹脂を有機溶剤を同時に添加して、3本ロールで均質混合していたのに対して、本発明では、先に有機溶剤中に、導電性粉末を添加して、メディアを用いて、粉碎・分散する前工程を行った。

【0019】内部電極用導体ペーストに使用するパラジウム導電性粉末は、パラジウムインゴットを硝酸-塩酸系の混酸に溶解させた後、その溶液を濃縮し、次にアミン系の還元剤を加えてパラジウムを還元析出させ、析出した粉末を水洗し、乾燥させるという工程で製造される。その析出条件を変更、具体的にはパラジウムを溶解させた混酸溶液の濃縮度や還元剤の添加条件を変えることにより、平均粒径を制御することが可能となる。

【0020】また、パラジウム導電性粉末は、平均粒径0.1~1.0 $\mu$ mであり、その含有量は、ペースト全体の40~60重量%とするのが好ましい。40重量%未満では印刷膜厚が薄くなり過ぎ、印刷抜けなどが発生し容量値低下が顕著になり、また、60重量%を越えると逆に印刷膜厚が厚くなりすぎ、誘電体シートを抜けてしまうことがある。

【0021】有機樹脂は、エチルセルロースなどが挙げられ、パラジウム粉末（平均粒径0.2 $\mu$ m）・・・50重量%  
エチルセルロース・・・3重量%  
テルピネオール・・・47重量%

である。

【0025】この導体ペーストを、厚み5 $\mu$ m、8 $\mu$ mの誘電体グリーンシートに印刷・塗布し、70層積層圧着して、積層セラミックコンデンサとなるように裁断して、焼成した。この積層セラミックコンデンサの内部電極層どうしの短絡発生状況を調べた。

【0026】その結果、本発明の導体ペーストを用いた場合には、厚み5 $\mu$ mの誘電体シートでは3%の発生率であり、厚み8 $\mu$ mの誘電体シートでは0.2%の発生率であった。これに対して、従来の製造方法の導体ペーストを用いた場合、厚み5 $\mu$ mの誘電体シートでは99%の発生率であり、厚み8 $\mu$ mの誘電体シートでは15%の発生率であった。

【0027】（実験例2）パラジウム導電性粉末の平均粒径を0.6 $\mu$ mとして、実験例1と同様に、積層セラミックコンデンサの内部電極層どうしの短絡発生状況を調べた。

【0028】その結果、本発明の導体ペーストを用いた場合には、厚み5 $\mu$ mの誘電体シートでは5%の発生率であり、厚み8 $\mu$ mの誘電体シートでは0.5%の発生率であった。これに対して、従来の製造方法の導体ペーストを用いた場合、厚み5 $\mu$ mの誘電体シートでは全てに発生し、厚み8 $\mu$ mの誘電体シートでは35%の発生率であった。

\*られ、その他に、エチルセルロースのようなセルロース系の他に、ロジン系、アクリル系等またはこれらを適宜混合したものが挙げられる。有機樹脂の含有量は、ペースト全体の1~10重量%とするのが好ましい、1重量%未満ではペーストを薄膜化して印刷するのに適正な粘度が得られず、10重量%を越えると脱バインダー工程が困難となるためである。

【0022】有機溶剤は、デシルアルコールなどが挙げられ、その他に、デシルアルコールのようなアルコール系の他に、脂肪族炭化水素系、芳香族炭化水素系等またはこれらを適宜混合したものが挙げられる。有機溶剤成分の含有量は30~59重量%とするのが好ましい。それはペーストの粘度を薄膜印刷に必要な値に維持するためである。

【0023】（実験例1）本発明の製造方法として、平均粒径0.2 $\mu$ mのパラジウム導電性粉末を有機溶剤であるテルピネオール中に添加して、直径2mmの安定化ジルコニアボールをメディアとして、アトライターで2時間処理を行った後、メッシュフィルタでメディアを除去し、さらに有機樹脂であるエチルセルロースを添加して、3本ロールで約2時間均質混合処理して導体ペーストを作成した。

【0024】その組成量は、  
パラジウム粉末（平均粒径0.2 $\mu$ m）・・・50重量%  
エチルセルロース・・・3重量%  
テルピネオール・・・47重量%

【0029】以上の実験により、パラジウム粉末の平均粒径が、0.2 $\mu$ m、0.6 $\mu$ mであろうと、平均粒径が10 $\mu$ m以下では、平均粒径の大小にかかわらず、本発明のように、有機溶剤成分に導電性粉末を添加して、メディアでもって粉碎・分散したのち、有機樹脂を添加することが極めて有用となる。

【0030】これは、有機溶剤中に導電性粉末を添加して、メディアでもって、粉碎・分散したため、導電性粉末を殆ど単一粒子に粉碎した状態で、有機溶剤中に均一に分散されているものであると考えられる。

【0031】また、導体ペースト中における導電性粉末の凝集を防止できるため、誘電体層間の剥離現象も大きく改善される。

【0032】上記実施例においては、導体粉末がパラジウムのみの場合を例に述べたが、導体粉末として銀-パラジウムなどのパラジウム合金を用いても構わない。

【0033】

【発明の効果】本発明によれば、積層セラミックコンデンサの内部電極層を構成する導電ペーストによれば、有機溶剤中に導電性粉末を添加した後、メディアで粉碎・分散した後、有機樹脂を均質混合したため、該ペースト中に、導電性粉末が殆ど単一粒子の状態で均一に分散されているので、薄い誘電体グリーンシート上、内部電極パターンに印刷・塗布し、積層して、焼成した積層セラミ

ックコンデンサを作成しても、誘電体層を突き抜けて、内部電極層どうしの短絡を有効に抑えることができる。従って、小形・大容量の積層セラミックコンデンサが容易に達成できる。

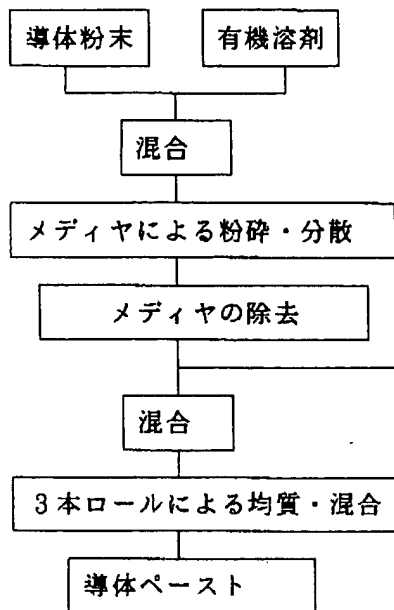
【0034】

\* 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる積層セラミックコンデンサ用内部電極導体ペーストの製造方法の概略工程図である。

【図2】従来の積層セラミックコンデンサ用内部電極導体ペーストの製造方法の概略工程図である。

【図1】



【図2】

